

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08302317 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 11 . 96**

(51) Int. Cl. **C09J121/02**
C08L 21/00
C09J161/02
C09J163/02

(21) Application number: **07109704**

(22) Date of filing: **08 . 05 . 95**

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**

(72) Inventor: **YAMAMOTO YOSHIYUKI
TAKAHASHI SHUJI**

(54) **ADHESIVE COMPOSITION FOR BONDING
BETWEEN FIBER AND RUBBER AND
CORD-RUBBER COMPOSITE MATERIAL
OBTAINED USING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive compsn. capable of bonding between hardly bondable fiber such as a polyester fiber or an aramid fiber and rubber with an

excellent adhesion by one-bath treatment.

CONSTITUTION: This compsn. comprises (i) an aq. mixture of a resorcinol- formaldehyde precondensate and a rubber latex, and (ii) a substantially org. solvent-free aq. dispersion of an epoxy resin which is solid at ordinary temp., has an epoxy equivalent of at most 300, and is substantially insoluble in water.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-302317

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 121/02			C 0 9 J 121/02	
C 0 8 L 21/00	L A Y		C 0 8 L 21/00	L A Y
C 0 9 J 161/02	J E T		C 0 9 J 161/02	J E T
163/02	J F P		163/02	J F P

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-109704	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成7年(1995)5月8日	(72)発明者	山本 義之 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者	高橋 修二 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)

(54)【発明の名称】 繊維とゴムとの接着剤組成物及びそれを用いて得られるコード・ゴム複合体

(57)【要約】

【目的】 ポリエステル繊維やアラミド繊維などの難接着性繊維のゴムとの優れた接着を一浴処理で可能にする接着剤組成物及びそれを用いて高生産性で製造されるコード・ゴム複合体を提供する。

【構成】 (i) レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの水系混合液並びに (ii) 常温で固体で、エポキシ当量が300以下で、かつ実質的に水に不溶なエポキシ樹脂の実質的に有機溶剤を含まない水分散液を含んでなる一浴処理に用いられる繊維とゴムとの接着剤組成物並びにそれを用いて得られるコード・ゴム複合体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの水系混合液並びに (ii) 常温で固体で、エポキシ当量が 300 以下で、かつ実質的に水に不溶なエポキシ樹脂の実質的に有機溶剤を含まない水分散液を含んでなる一浴処理に用いられる繊維とゴムとの接着剤組成物。

【請求項 2】 前記エポキシ樹脂水分散液中のエポキシ樹脂の分散粒子径が 5 μ m 以下である請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】 レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの水系混合液の固形分とエポキシ樹脂水分散液の固形分との配合割合が、重量比で 100:15~100:120 である請求項 1 又は 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】 前記エポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1, 2 又は 3 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】 前記接着剤組成物のアルカリ金属水酸化物の含有量が、全接着剤固形分に対して、0.05~1.0 重量%である請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物を繊維に含浸塗布したのち、乾燥熱処理を施し未加硫ゴム組成物中に埋設して加硫一体化して得られるコード・ゴム複合体。

【請求項 7】 前記繊維が、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ポリアリレート繊維又はヘテロ環含有芳香族ポリマー繊維である請求項 6 に記載のコード・ゴム複合体。

【請求項 8】 前記乾燥熱処理温度が 220℃以上である請求項 6 又は 7 に記載のコード・ゴム複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、タイヤ、コンベアベルト、ホースなどのゴムと繊維の複合製品の製造に必要な繊維とゴムとの接着剤組成物及びそれを用いて得られるコード・ゴム複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル繊維やアラミド繊維等の難接着性繊維とゴムとの接着は、従来エポキシやブロックダイソシアネートで予め繊維を処理した後、更にレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの水系混合液 (RFL) 等で処理したり、あるいは p-クロルフェノール・レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物 (例えばナガセ化成工業 (株) 製デナボン (商標)) やアリルヒドロキシフェニルエーテル・レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物を含む水溶液で処理したのちに、RFL 処理を施すといった所謂二浴処理を適用しているが、かかる接着方法は生産性が悪く、また接着力も必ず

しも高くないという問題があった。

【0003】生産性の観点から言えば、前記 p-クロルフェノール・レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物やアリルヒドロキシフェニルエーテル・レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物をレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの水系混合液 (RFL) に添加して一浴で処理する方法もあるが、これらの縮合物はアンモニア水溶液であり、臭気問題等で作業環境上問題があり、しかも接着力が低いという問題があった。

10 【0004】また、ポリエステル繊維やアラミド繊維に於いては、繊維を紡糸する工程で、繊維油剤の中にエポキシ樹脂を添加し、それを繊維に付着させることによって、接着活性を予じめ付与した所謂易接着糸がある。これを用いれば、繊維をコード状、あるいは織物状にした後に、RFL の一浴処理によってゴムとの接着が可能である。しかしながら、油剤付着工程での発煙などの点で作業環境上好ましくないという問題や、RFL 処理のみでは、十分な接着が得られないという問題があった。

【0005】

20 【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、従来、その難接着性のために、ゴムとの接着には二浴処理が必要であったポリエステル繊維やアラミド繊維等の難接着性繊維のゴムとの優れた接着を、特に上記の易接着糸等を用いることなく一浴処理で可能にする接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、熱処理が簡略化され、省エネルギー化がはかれ、高生産性で更に、従来法と違ってアンモニア水等を用いずに、作業環境上の改善がはかれるコード・ゴム複合体を提供することを目的とする。

30 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(i) レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの水系混合液並びに (ii) 常温で固体で、エポキシ当量が 300 以下で、かつ実質的に水に不溶なエポキシ樹脂の実質的に有機溶剤を含まない水分散液を含んでなる一浴処理に用いられる繊維とゴムとの接着剤組成物が提供される。

【0008】本発明に従えば、また前記接着剤組成物を繊維に含浸塗布したのち、乾燥熱処理を施し未加硫ゴム組成物中に埋設して加硫一体化して得られるコード・ゴム複合体が提供される。

40 【0009】本発明に従えば、レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスの水系混合液 (以下「RFL」という) に非水溶性で、常温で固体のエポキシ樹脂を有機溶剤を用いることなく水に分散化して得られるエポキシ樹脂水分散液を添加混合した接着剤組成物が提供され、これをポリエステル繊維、アラミド繊維等の難接着性繊維に含浸付着せしめた後、乾燥熱処理を施し、次に未加硫ゴムに埋設し加硫して一体化することにより接着性に優れたコード・ゴム複合体を高生産性で得

ることができる。

【0010】RFLに用いられるレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物は、既に広く使用されており、レゾルシンとホルマリン水溶液を水に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を触媒として反応させたレゾール型、又はシュウ酸、塩酸等の酸性触媒下で反応させたノボラック型があるが、本発明ではいずれのものも用いることができる。ノボラック型の初期縮合物としては、住友化学工業(株)製のスミカノール700や保土ヶ谷化学工業(株)製のアドハーR Fなどが市販されている。これらのノボラック型R F樹脂を用いる場合には、水に溶解するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を少量添加することが必要である。また、通常これらのノボラック型R F樹脂を用いる場合には、ホルマリン水溶液を後添加することが必要である。

【0011】ゴムラテックスは、未加硫ゴムの種類に応じて適宜選ばれるが、天然ゴム、SBR、IR、BR等の汎用ゴムに対しては、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス、SBRラテックス、天然ゴムラテックスを用いるのが好ましく、接着性の観点からビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスを用いるのが特に好ましく、SBRラテックスや天然ゴムラテックスを適宜混合して用いることができる。また、被着ゴムがCRやNBRの場合には、CRラテックスやNBRラテックス又はこれらとビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス等の混合物を用いるのが好ましい。ラテックスの種類は使用に応じて適宜選定することができる。本発明において用いられるレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスとの配合比は、好ましくは固形分重量比で5:100~50:100である。

【0012】本発明において使用するエポキシ樹脂は、常温で固体で、エポキシ当量が300以下で、実質的に水に不溶なエポキシ樹脂で、通常繊維とゴムとの接着処理に用いられる。例えばポリオールとエピクロルヒドリンとの反応から得られる水溶性エポキシ樹脂(例えば、ナガセ化成工業(株)製デナコールEX313、EX614、EX512など)は、水溶性であるためにRFLに添加するとエポキシがR F樹脂と反応し、接着剤のゲル化や接着性の低下を生ずるので好ましくない。ここで「実質的に水に不溶な」とは室温にて水90重量部にエポキシ樹脂10重量部を溶解した時の水溶率が10%未満であることをいう。また、非水溶性エポキシ樹脂であっても、常温で液体、もしくは融点が40℃未満の常温で液状のエポキシ樹脂は本発明においては使用できない。更に、本発明において用いるエポキシ樹脂は、エポキシ当量が300以下のものでなければならない。

【0013】本発明において使用するエポキシ樹脂は常温で固体、好ましくは融点が40℃以上であることが必

要である。その理由は、本発明の接着剤組成物は通常、常温で用いられ、5~40℃の環境下にさらされる。かかる使用時の温度雰囲気下で液状であるエポキシは、本発明者らの検討ではRFLと混合して放置することによりR F樹脂と反応し、接着剤のゲル化や接着低下をきたすので好ましくない。これは、R F樹脂が水に溶解しており、エポキシ樹脂が液体状態で分散していると、エポキシ樹脂が固体状態で分散している場合に比較して反応し易くなるためと推定される。従って、通常の使用環境温度、例えば40℃未満では熱軟化による液状化を生じないエポキシ樹脂の選択が必須となる。

【0014】また本発明において使用するエポキシ樹脂のエポキシ当量は300以下であることが必要である。なお、ここで「エポキシ当量」とはエポキシ樹脂のエポキシ基1個当たりの分子量であり、エポキシ当量が300以上の場合には、実質的に繊維と反応するエポキシ基の数が少ないために、十分な接着力が得られない。接着性の観点からエポキシ当量は250以下であるのがさらに好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、ポリフェノール型エポキシ樹脂類の内、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ハイドロキノン型、臭素化ノボラック型、キシレン変性ノボラック型、フェノールグリオキザール型、トリスオキシフェニルメタン型、トリスフェノールPA型、ビスフェノールAノボラック型のエポキシ樹脂があげられる。接着性や汎用性の点で、特に好ましいエポキシ樹脂はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である。

【0015】更に、本発明においては、前記エポキシ樹脂の水分散液には実質的に有機溶剤が含まれていないことが必要である。通常これらのエポキシ樹脂を水分散するために、一度、エポキシ樹脂をトルエン等の有機溶剤に溶解し、適当な分散剤を用いて水分散化する方法が行われる。しかし、上記した如く、液状で水の中に分散させた場合にはR F樹脂との反応が起こりやすく、接着力が低下するという問題がある。また、RFLと混合するとエポキシ樹脂が凝集沈澱を起こしやすい。

【0016】本発明において、実質的に有機溶剤を含まない水分散を得るのには、公知の方法を用いることが出来る。例えば、常温で固体状のエポキシ樹脂を熱軟化温度以上に加熱し、熔融状態とし、熱水と分散剤とを混合攪拌し、さらに微細化するためにコロイドミルを通して、平均粒子径を例えば5μm以下にする。この方法は、水の沸点以下で熔融するエポキシ樹脂に適用できる。また、熱軟化温度が更に高いエポキシ樹脂を用いる場合には、そのエポキシ樹脂が可溶な有機溶剤を用いて、エポキシ樹脂を溶解し、水及び分散剤を加えて高剪断力を持つ攪拌装置にて所定の分散度まで混合攪拌し、更に、有機溶剤を除去するために、減圧蒸留を行うことによって有機溶剤を実質的に含まないエポキシ樹脂の水分散液が得られる。

10

20

30

40

50

【0017】尚、ここで用いる分散剤としては、公知の非イオン性分散剤または陰イオン性分散剤を用いる。陽イオン性分散剤を用いることも可能であるが、RFLへ添加した場合にゲル化を生ずることがあるのであまり好ましくない。

【0018】本発明に係るエポキシ樹脂水分散液中のエポキシ樹脂の平均分散粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ であるのが更に好ましい。この平均粒子径が $5\mu\text{m}$ を超えると水分散液の分散安定性に劣り、接着剤使用時にエポキシ樹脂が沈降し易く十分な接着力が得られない場合がある。従って、より安定な接着を得るには、平均粒子径を $5\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

【0019】本発明の接着剤組成物を適用する繊維としては、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエチレン-2,6ナフタレート繊維等のポリエステル繊維が最も効果的であるが、アラミド繊維（例えばデュボン社製ケブラー（株）、帝人社製テクノラ（株））、ポリアリレート繊維（例えば、クラレ社製ベクトラン）、ヘテロ環含有芳香族ポリマー繊維（例えばポリ-p-フェニレンベンズビスオキサゾール繊維、ポリ-p-フェニレンベンズビスチアゾール繊維）にも適用することができる。これらに限らず、従来のエポキシ樹脂やイソシアネートで繊維を予め処理した後に、RFLで処理することが必要であった難接着性繊維への適用が可能である。

【0020】RFLとエポキシ樹脂の固形分比は重量比で $100:15\sim 100:120$ の範囲であるのが好ましい。RFL100部（重量部、以下同じ）に対しエポキシ樹脂が15部未満の場合には、良好な接着力が得られないおそれがある。また、エポキシ樹脂が120部を超えると接着力が低下するおそれがあり、また、コードが硬くなり疲労性や加工性を低下させるおそれがある。前記固形分比が、 $100:20\sim 100:100$ であるのが接着性や加工性の点でより好ましい。

【0021】本発明の接着剤組成物は、接着剤組成物に含有されるアルカリ金属水酸化物が全接着剤固形分に対して、 $0.05\sim 1.0$ 重量%であるのがより好ましい。通常RFLを調製する際に、アルカリ金属水酸化物を用いるが、最終的に接着剤組成物に含有されるアルカリ金属水酸化物が 1.0 重量%を超えると、特に、ポリエステル繊維との接着に於いて、アルカリ金属水酸化物が触媒となってポリエステルの加水分解が起こりやすくなり、その結果として耐熱接着性が悪化するおそれがあるので好ましくない。一方、アルカリ金属水酸化物の配合量が 0.05 重量%未満の場合には、特にノボラック型レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物が水に*

* 溶解しにくくなる傾向にあり、また、RFLの熟成に長時間が必要となって生産性も低下する傾向にあるので好ましくない。

【0022】本発明に従った接着剤組成物を繊維に塗布した後の乾燥熱処理温度は 220°C 以上が好ましく、より好適には 230°C 以上である。この熱処理温度が 220°C 未満では接着が低下してくる傾向にあるのであまり好ましくない。

【0023】

10 【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0024】実施例1

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量230、融点 85°C ）を用いて、公知の方法で有機溶剤を含まないエポキシ樹脂水分散液Aを得た。この水分散液Aの固形分は40重量%であり、光散乱法により測定した分散粒子の平均粒子径は $4\mu\text{m}$ であった。対比として同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を予めトルエンに溶解し、上と同様にして水と分散剤を添加し水分散液Bを作成した。水分散液Bの固形分と粒子径は水分散液Aと同一であるが、この分散液Bはトルエン8重量%が含まれている。また、通常、ポリエステル繊維やアラミド繊維の接着に用いられる水溶性エポキシ樹脂Cとしてグリセロールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製デナコールEX313 エポキシ当量141）を準備した。このエポキシ樹脂Cは常温で液体である。更に、非水溶性であるが常温で液状のエポキシ樹脂であるビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量160）を有機溶剤を用いないで水分散させた水分散液Dを準備した。この水分散液Dの固形分と粒子径は上記のエポキシ樹脂水分散液と同じである。また、非水溶性の常温で固体であるが、エポキシ当量大きいエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量700融点 84°C ）及びビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量370融点 105°C ）を各々有機溶剤を用いないで水分散液EとFを準備した。この水分散液E及びFの固形分と粒子径は上記のエポキシ樹脂分散液と同じである。更にまた通常ポリエステルの二浴処理に用いられる接着剤Gとして、p-クロルフェノール・レゾルシン・ホルムアルデヒドの縮合物（ナガセ化成工業（株）製デナボンD）を準備した。

【0025】一方、この実施例に用いたRFLは以下の表Iに示す配合であった。

【0026】

表I：RFL配合（重量部）

軟水	52.3
10%水酸化ナトリウム水溶液	2.3
スミカノール700 [*]	504.9

37%ホルマリン水溶液
ニポール2518FS²
合計

【0027】表1脚注

*住友化学工業(株)製 レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物 固形分75重量%(ノボラック型RF樹脂)

*日本ゼオン(株)製 ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス 固形分40重量%

【0028】実施例における一浴処理方法として、以下10のような配合を用いた。

- a) 表Iに示すRFLのみで繊維を処理(比較例)
- b) 表IのRFLとエポキシ樹脂水分散液Aを固形分比(重量比)が100:20の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液で繊維を処理(本発明例)
- c) 表IのRFLとエポキシ樹脂水分散液Bを固形分比(重量比)が100:20の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液で繊維を処理(比較例)
- d) 表IのRFLと水溶性エポキシ樹脂Cを固形分比(重量比)が100:20の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液で繊維を処理(比較例) 20
- e) 表IのRFLとエポキシ樹脂水分散液Dを固形分比(重量比)が100:20の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液(比較例)
- f) 表IのRFLとエポキシ樹脂水分散液Eを固形分比(重量比)が100:20の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液(比較例)
- g) 表IのRFLとエポキシ樹脂水分散液Fを固形分比(重量比)が100:20の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液(比較例) 30
- h) 表IのRFLとデナボンドを固形分比(重量比)で100:100の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液で繊維を処理(比較例)

【0029】また、二浴処理法として以下のような配合を用いた。

- i) 表IのRFLとデナボンドを固形分比(重量比)で1:1の割合となるように混合した固形分20重量%の一浴液と表1のRFLを二浴液として用い繊維を処理(比較例)

【0030】繊維としては、1500D/240×40(回/10cm)の予めエポキシ等で前処理されていない未処理のポリエチレンテレフタレート繊維を用いた。処理は、繊維を上記接着剤組成物に浸漬し、付着量が5重量%となるように調整した後、100℃で1分乾燥後、240℃で2分熱処理を施し、接着試験とコード* 40

3.7

36.8

100.0(固形分20.0重量%)

*の曲げ硬さ試験を行った。

【0031】二浴処理についても、1浴で3重量%、2浴で2重量%、合計で5重量%の接着剤付着量となるように調整した。また、1浴液浸漬後、100℃で1分乾燥後、240℃で1分熱処理を施し、更に2浴液に浸漬後、100℃で1分乾燥後、240℃で1分熱処理を施し、接着試験とコードの曲げ硬さ試験を行った。尚、これらの接着液は作成後、24時間放置後に処理を施した。また、処理を行うにあたって接着液のゲル化等の状態を確認した。

【0032】ゴムとの接着試験は以下の表2に示す未加硫ゴム組成物を用い、加硫条件は148℃×30分とした。接着試験は処理済コードを2mm厚みのゴムシート上に平行に最密充填で25mm幅にわたって引きそろえ、その上に厚み1mmのゴムシートを重ね、更にその上に処理済コードを同様に最密充填で25mm幅にわたって引きそろえ、その上に再度2mm厚みのゴムシートを重ねた所謂2プライ積層試料を作成し、プライ間の剥離力と破壊状況の観察(ゴム付率)を行った。破壊状態はゴムの凝集破壊が全面に生じている場合を100%、繊維コード界面破壊が全面に発生している場合を0%として表示した。接着が良いものは100%ゴム破壊であり接着力も高い。

【0033】

表II: 未加硫ゴム組成物(重量部)

NR	60
SBR	40
ZnO	4
ステアリン酸	1.5
老化防止剤	1
カーボンブラック	60
アロマチックオイル	8
イオウ	3
加硫促進剤	1.5

【0034】処理コードの硬さは、JIS L1096のガーレー曲げ試験法に準拠してコード2本の硬さを測定した。曲げ硬さが大きいと、タイヤやホース等の成型作業性に問題を生ずるため、値が小さいほうが良い。以上の結果を表IIIに示す。

【0035】

【表1】

表III：試験結果

例	a	b	c	d	e	f	g	h	i
	比較例 一浴	本発明例 一浴	比較例 一浴	比較例 一浴	比較例 一浴	比較例 一浴	比較例 一浴	比較例 一浴	比較例 二浴
剥離力 (Kgf/25mm)	7.5	24.0	17.0	9.0	10.5	15.0	18.5	19.0	22.0
ゴム付率(%)	10	100	65	30	40	60	75	75	90
曲げ硬さ(mg)	405	420	430	410	425	460	430	750	675

接着液の状況

a：異常無し
b：異常無し
c：凝集物が沈殿及びゲル分が若干発生
d：凝集物が沈殿及びゲル分が若干発生
e：凝集物が沈殿及びゲル分が若干発生
f：異常無し
g：異常無し
h：異常無し
i：異常無し

【0036】以上の結果から明らかなように、常温で液状の非水溶性エポキシ樹脂の水分散液や、常温で固体であっても有機溶剤を含むエポキシ樹脂水分散液或いは水溶性エポキシ樹脂をRFLと混合したものでは、一浴処理によって良好な接着は得られなかった。また、これらのものは接着剤液の放置時に凝集物やゲル分の発生が起こり、実使用には耐えないものであった。一方、常温で固体で有機溶剤を実質的に含まない、実質的に水不溶性のエポキシ樹脂の水分散液は、p-クロルフェノール・レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物を用いた一浴処理より大幅に優れた接着を与えるのは、勿論のこと、従来の二浴処理よりも良好で且つ曲げ硬さも小さい優れた性能を示した。また、エポキシ当量が300を越えるものは、常温で固体であり、有機溶剤を含まない水分散液として用いても反応性に乏しく、接着の改善は全く認められないことがわかる。

【0037】実施例2

* 実施例1のエポキシ樹脂水分散液Aと組成・固形分は同じであるが、平均粒子径が10 μ mのものを準備し、実施例1の例bと同様の試験を実施した。その結果、剥離力は20.5 Kgf/25mm、ゴム付率は90%であった。従来の二浴処理並の接着が得られるが、実施例1の実験例bと比較すると接着が低下する。これは、接着剤組成物を静置時に分散粒子が沈降したためと考えられる。従って、平均粒子径は、5 μ m以下がより好ましい。

【0038】実施例3

実施例1のエポキシ樹脂水分散液Aを用いて、RFLとの混合比率を変化させた。その他は、同じ条件で試験を実施した。尚、接着試験については、加硫時間を148 $^{\circ}$ C \times 30分と170 $^{\circ}$ C \times 60分の2条件について評価し、初期接着、耐熱接着を測定した。また、処理コードの曲げ硬さを測定した。

* 【0039】

表IV：試験結果

RFL/A	100/10	100/15	100/20	100/50	100/100	100/120	100/140
固形分比							
剥離力(初期) (Kgf/25mm)	21.0	23.5	24.0	26.5	25.5	23.5	21.0
ゴム付率(%)	85	95	100	100	100	95	85
剥離力(耐熱) (Kgf/20mm)	9.5	12.5	14.5	17.0	18.5	18.0	16.5
ゴム付率(%)	25	40	50	65	75	70	65
曲げ硬さ(mg)	410	415	420	460	560	610	780

【0040】表IVの結果から、RFLとエポキシ樹脂の固形分比が100：15～100：120の範囲が耐熱接着コードの曲げ硬さの観点で好ましい事が判る。エポキシ樹脂の固形分比が15部未満では、耐熱接着が低下

する傾向にあり、一方それが120部を越えるとコードの曲げ硬さが著しく上昇して、疲労性や加工性が低下するおそれのある事が判る。

【0041】実施例4

エポキシ樹脂として、フェノールグリオキサール型エポキシ樹脂（エポキシ当量 200、融点 75℃）及びフェノールボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量 190、融点 65℃）を用いて、有機溶剤を含まない水分散液を得た。固形分と平均粒子径は、両者共に 40%、4 μm である。これらを実施例 1 と同様に RFL と混合し接着試験を実施した。前者は剥離力が 22.0 Kgf / 25 mm、ゴム付率 90%、一方後者は剥離力が 21.5 Kgf / 25 mm、ゴム付率 85% であった。以上から本発明に用いるエポキシ樹脂は（実施例 1 で示した結果と同様に）エポキシ当量が少なくとも 300 以下であれば実施例 1 の二浴処理（比較例）と同等の接着は得られ、また比較例の一浴処理より明らかに良い接着を与えるが、実*

* 実施例 1 の b で示したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の方が更に高い接着を与え、より好ましいことがわかる。

【0042】実施例 5

RFL に用いる水酸化ナトリウムの量を変えた RFL (j) ~ (m) を作成した。表 V に配合を示す。この RFL と実施例 1 のエポキシ樹脂水分散液 A とをその固形分重量比が 100 / 20 となるように混合した接着液を用い実施例 1 と同様に一浴処理を行ない接着試験を行なった。但し、接着試験サンプルの加硫条件は 170℃ × 60 分とした。結果を表 VI に示す。

【0043】

表 V : RFL 配合

(重量部)

RFL 組成	(j)	(k)	(l)	(m)
軟水	51.6	52.6	53.6	53.9
10% NaOH 水	3.0	2.0	1.0	0.2
スミカノール 700	4.9	4.9	4.9	4.9
37% ホルマリン水溶液	3.7	3.7	3.7	3.7
ニポール 2518 FS	36.8	36.8	36.8	36.8
合計	100.0	100.0	100.0	100.0
固形分 (%)	20	20	20	20

【0044】

表 VI : 接着結果

RFL / エポキシ A = 100 / 20	RFL (j)	RFL (k)	RFL (l)	RFL (m)
接着剤全固形分中 の NaOH 重量%	1.25	0.83	0.42	0.08
剥離力 (kgf / 25 mm)	11.0	14.5	16.5	16.0
ゴム付率 (%)	35	50	65	60

【0045】表 VI に示すように接着剤固形分中のアルカリ金属水酸化物の重量%は 1.0% 以下がより耐熱接着には好ましい事がわかる。一方、0.1% 未満では RFL の作成過程でレゾルシンホルマリン初期縮合物の不溶解部分が発生した。（表 V の RFL (k) 配合）また接着のさらなる向上も得られない。従ってアルカリ金属水※

※ 酸化物は 1.0 ~ 0.1% がより好ましい事がわかる。

【0046】実施例 6

実施例 1 の実験例 b) の接着剤を用いて熱処理温度を変えた。その他の条件は実施例 1 と同様に行った。接着試験の結果を表 VII に示す。

【0047】

表 VII

処理温度 (℃)	210	220	230
剥離力 (kgf / 25 mm)	21.5	23.5	24.5
ゴム付率 (%)	85	50	95
			100

以上 210℃に於いても従来二浴処理並の接着は得られるが220℃以上の熱処理を加えた方がより優れた接着を与えることがわかる。

【0048】実施例7

1500D/2 35×35のアラミド繊維（デュポン社製ケブラー（商標））を用いた。ここで、従来法として表VIIIに示す配合のエポキシ樹脂水溶液にアラミド繊維を浸漬した後、100℃で1分乾燥後240℃で半分熱処理し、さらに表IのRFLに浸漬した後100℃で1分乾燥、240℃で1分熱処理を施した。一方、本発明の方法として、実施例1のbと全く同様の一浴処理を施した。これら処理コードを用い同様の剥離接着試験を実施した。従来法が、19.5kgf/25mmゴム付率75%に対して本発明の一浴処理法では20.0kgf/25mm80%と同等の接着を示した。

【0049】

表VIII (重量部)

軟水	97.94
スルホコハク酸ソーダ	0.03
NaOH	0.03
EX313	2.00
合計	100.00
全固形分 (%)	2.06

【0050】

*

*【発明の効果】本発明によれば、従来二浴処理が必要であった難接着性繊維とゴムとの接着処理が、一浴処理で可能となり、しかも生産性の向上や省エネルギーが可能となった。また、本発明ではアンモニア水溶液等を用いないために作業環境上の問題のない処理が可能となった。更に、従来の二浴処理法に比較し更に高い接着力が得られる。このようにして、本発明により、タイヤ、コンベアベルト、ホース等のゴム・繊維複合体の耐久性が向上する。